



DE 100 11 104 A 1

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 11 104 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 01 B 3/56**  
B 01 D 53/22  
B 01 D 71/00

②1 Aktenzeichen: 100 11 104.1  
②2 Anmeldetag: 9. 3. 2000  
④3 Offenlegungstag: 8. 3. 2001

③0 Unionspriorität:

62325/99 09. 03. 1999 JP  
123448/99 30. 04. 1999 JP

⑦1 Anmelder:

The Agency of Industrial Science and Technology,  
Tokio/Tokyo, JP; Hara, Shigeki, Tsukuba, Ibaraki, JP

⑦4 Vertreter:

Patentanwälte Dr. Boeters, Bauer, Dr. Forstmeyer,  
81541 München

⑦2 Erfinder:

Hara, Shigeki, Ibaraki, JP; Sakaki, Keiji, Ibaraki, JP;  
Itoh, Naotsugu, Ibaraki, JP

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Amorphe Ni-Legierungsmembran zur Abtrennung/Dissoziation von Wasserstoff, Herstellungsverfahren und Aktivierungsverfahren davon

⑤7 Es ist eine Membran zur Abtrennung und Dissoziation von Wasserstoff offenbart, welche eine amorphe Legierung umfasst, umfassend wenigstens eines, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Zr und Hf, und Ni. Die Membran besitzt eine hohe Permeabilität nur hinsichtlich Wasserstoff, ausreichende mechanische Festigkeit und strukturelle Stabilität in einer Wasserstoffatmosphäre, und sie bedarf im Wesentlichen keiner Edelmetalle, wie Pd und dergleichen.

DE 100 11 104 A 1

## Beschreibung

## Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Membran, die zur Abtrennung und Reinigung von Wasserstoff aus einem Wasserstoff enthaltenden Mischgas und zur Dissoziation von Wasserstoff in einen atomaren Zustand fähig ist. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Materials, das für die Membran verwendet wird. Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Behandlungsverfahren zum Aktivieren der Membran.

## Hintergrund der Erfindung

Zurzeit wird als Material für eine gasförmigen Wasserstoff abtrennende Membran, Pd oder eine Pd-Legierung verwendet, deren Preise sind aber so hoch, dass sie ein Haupthinderungsgrund für praktische Anwendungen sind.

Daher wurde eine Suche nach einem Metallmembranmaterial aus Nichtedelmetall nachdrücklich betrieben. In vielen Fällen war es jedoch notwendig, die Oberfläche der Metallmembran mit einem Edelmetall, wie Pd und dergleichen, zu überziehen, um zu verhindern, dass die Membranoberfläche oxidiert wird, und um Wasserstoffmoleküle zu dissoziieren, welche dann im Metall gelöst werden.

Es wurde über eine Anzahl elektrochemischer Untersuchungen zur Wasserstoffpermeation berichtet, in welchen Wasserstoff in Form von Ionen bereitgestellt wird, und eine starke Triebkraft zur Wasserstoffpermeation kann durch Anlegen von Spannung ohne Anwendung mechanischer Kraft auf die Membran ausgeübt werden. Folglich ist nicht sichergestellt, dass die Membran zur Abtrennung von gasförmigen Wasserstoff genutzt werden kann, was die Dissoziation von Wasserstoffmolekülen erfordert und Druckdifferenzen als eine Triebkraft verwendet, wobei die Membran belassen wird wie sie ist.

Hinsichtlich amorpher (nichtkristalliner) Zr-Ni-Legierungen gibt es nur ein Beispiel, in welchem eine dünne Membran aus zwei Schichten aus Pd und einer amorphen Zr-Ni-Legierung auf einem Siliziumsubstrat mittels eines Sputter-Verfahrens gebildet wurde, und dessen Wasserstoff-Permeationsrate wurde elektrochemisch gemessen (J. O. Ström-Olsen, Y. Zhao, D. H. Ryan, Y. Huai, R. W. Cochrane; "Hydrogen diffusion in amorphous Ni-Zr"; J. Less-Common Metals; Bd. 172-174 (1991) S. 922-927). Es ist nicht klar verstanden worden, ob eine amorphe Zr-Ni-Legierung direkt für die Abtrennung und Reinigung von Wasserstoffgas verwendet werden kann oder nicht.

## Zusammenfassung der Erfindung

Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, eine Metallmembran zur Abtrennung und Dissoziation von Wasserstoff zur Verfügung zu stellen, welche nur hinsichtlich Wasserstoff hohe Permeabilität, ausreichende mechanische Festigkeit und strukturelle Stabilität in einer Wasserstoffatmosphäre besitzt, und welche im Wesentlichen keiner Edelmetalle, wie Pd und dergleichen bedarf.

Anderer und weitere Ziele, Gesichtspunkte und Vorteile der Erfindung erscheinen vollständiger aus der folgenden Beschreibung, verbunden mit den begleitenden Zeichnungen.

## Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Abb. 1 zeigt ein Verhältnis zwischen der Wasserstoff-Permeationsrate ( $10^{-3} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$ ) und der Partialdruckdiffe-

renz von Wasserstoff (MPa) an beiden Oberflächen der Membran bei 473 K, 523 K, 573 K, 623 K und 653 K, hinsichtlich der Wasserstoff-Abtrennungs bzw. Dissoziations-Membran von Beispiel 1 nach der Aktivierung.

Abb. 2 ist eine erläuternde Ansicht, die ein Verhältnis zwischen Wasserstoff-Permeationsrate ( $10^{-3} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$ ) und der Partialdruckdifferenz von Wasserstoff (MPa) an beiden Oberflächen der Membran bei 623 K, hinsichtlich der Wasserstoff-Abtrennungs-Dissoziations-Membran von Beispiel 3 zeigt, die zur Aktivierung mit reinem Wasserstoff bei 0,3 MPa behandelt wurde.

## Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Das obige Ziel der vorliegenden Erfindung kann durch die folgenden Mittel erreicht werden.

(1) Eine Membran zur Abtrennung und Dissoziation von Wasserstoff, welche eine amorphe Legierung umfasst, die wenigstens eine Komponente, ausgewählt aus der Gruppe aus Zr und Hf, und Ni umfasst.

(2) Die Membran zur Abtrennung und Dissoziation von Wasserstoff, wie oben in (1) angegeben, worin die amorphe Legierung eine amorphe Zr-Ni-Legierung ist.

(3) Die Membran zur Abtrennung und Dissoziation von Wasserstoff, wie oben in (1) angegeben, worin die amorphe Legierung eine amorphe Hf-Ni-Legierung ist.

(4) Die Membran zur Abtrennung und Dissoziation von Wasserstoff, wie oben in (1) angegeben, worin die amorphe Legierung eine amorphe IIf-Zr-Ni-Legierung ist.

(5) Eine Membran zur Abtrennung und Dissoziation von Wasserstoff, welche eine amorphe Multikomponenten-Legierung umfasst, umfassend wenigstens eine Komponente aus der Gruppe aus Zr, Hf und Ni, als Hauptkomponenten.

(6) Die Membran zur Abtrennung und Dissoziation von Wasserstoff, wie oben in (5) angegeben, worin die amorphe Multikomponenten-Legierung Zr und Ni als Hauptkomponenten umfasst.

(7) Die Membran zur Abtrennung und Dissoziation von Wasserstoff, wie oben in (5) angegeben, worin die amorphe Multikomponenten-Legierung Hf und Ni als Hauptkomponenten umfasst.

(8) Die Membran zur Abtrennung und Dissoziation von Wasserstoff, wie oben in (5) angegeben, worin die amorphe Multikomponenten-Legierung Hf, Zr und Ni als Hauptkomponenten umfasst.

(9) Die Membran zur Abtrennung und Dissoziation von Wasserstoff, wie oben in (5), (6), (7), oder (8) angegeben, worin die amorphe Multikomponenten-Legierung verwendet wird, welcher Cu als eine Drittkomponente zugegeben ist.

(10) Ein Verfahren zur Herstellung eines Materials für eine Membran zur Abtrennung und Dissoziation von Wasserstoff, umfassend das Mischen wenigstens einer Komponente aus der Gruppe aus Zr und Hf, mit Ni, Erhitzen der resultierenden Mischung auf deren Schmelzpunkt oder höher, in einem Inertgas, und Schmelzquenzen (melt quenching) der erhitzten Mischung, um das Material herzustellen.

(11) Das Verfahren zur Herstellung eines Materials für eine Membran zur Abtrennung und Dissoziation von Wasserstoff, wie oben angegeben (10), worin überdies Cu im Mischungsschritt zugemischt wird.

(12) Ein Behandlungsverfahren zur Aktivierung einer Membran zur Abtrennung und Dissoziation von Wasserstoff, umfassend das Aussetzen einer Membran zur

Abtrennung und Dissoziation von Wasserstoff an eine ein aktives Gas enthaltende Atmosphäre, bei der Kristallisationstemperatur von in der Membran enthaltenen Materialien oder niedriger.

(13) Das Behandlungsverfahren zur Aktivierung einer Membran zur Abtrennung und Dissoziation von Wasserstoff, wie oben in (12) angegeben, worin die ein aktives Gas enthaltende Atmosphäre eine Wasserstoff- oder Sauerstoffatmosphäre ist.

(14) Das Behandlungsverfahren zur Aktivierung einer Membran zur Abtrennung und Dissoziation von Wasserstoff, wie oben in (12) oder (13) angegeben, worin die in der Membran enthaltenen Materialien wenigstens eine Komponente aus der Gruppe aus Zr, Hf und Ni umfassen.

Es wurde klar, dass in der vorliegenden Erfindung definierte amorphe Legierungen hervorragende Oberflächenaktivität betreffend die Dissoziation des Wasserstoffmoleküls besitzen.

Folglich wurde klar, dass die amorphen Legierungen zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung eine hohe Wasserstoffdissoziationsfähigkeit zeigen und eine ausreichende Wasserstoffpermeabilität besitzen, selbst wenn sie nicht mit Edelmetallen, wie Pd oder dergleichen überzogen sind.

Des Weiteren wurde klar, dass die amorphen Legierungen zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung als Wasserstoff abtrennende Membran verwendet werden können, die im Wesentlichen keinen Träger aus porösen Materialien, wasserstoffpermeablen Metallen und dergleichen braucht, weil sie eine ausreichende mechanische Festigkeit und strukturelle Stabilität in einer Wasserstoffatmosphäre besitzt.

Des Weiteren wird klar, dass stabile Wasserstoff-Permeationscharakteristika erhalten werden können und die Wasserstoff-Permeationsrate, durch Aussetzen beider Oberflächen der Membran der oben beschriebenen amorphen Legierung an eine aktives Gas enthaltende Atmosphäre, wie Wasserstoff, Sauerstoff und dergleichen bei der Kristallisationstemperatur der in der Membran enthaltenen Materialien, oder tieferen Temperaturen für kurze Zeit verbessert werden kann.

Der in der vorliegenden Erfindung verwendete Begriff "aktives Gas enthaltende Atmosphäre" steht für eine Atmosphäre, die eines der obigen aktiven Gase enthält, und es ist erlaubt, dass ein Inertgas, wie Argon und dergleichen darin zugegen ist.

Daher besitzt die erfindungsgemäße Wasserstoff-Abtrennungs-Dissoziations-Membran den Vorteil, dass sie nicht nur im Wesentlichen sowohl keiner Edelmetalle, wie Pd, Pt, Ru und dergleichen als Katalysator für die Dissoziation von Wasserstoffmolekülen bedarf, sondern es auch im Wesentlichen keines Trägers aus porösem Material, wasserstoffpermeablen Metallen und dergleichen bedarf.

Es gibt einen Fall, in welchem eine amorphe Legierung dadurch bis zu einem gewissen Grad kristallisiert, dass sie bei hoher Temperatur gehalten wird, obgleich die Temperatur unterhalb der Kristallisationstemperatur der Legierung liegt. Es ist jedoch bekannt, dass die amorphe erfindungsgemäße Legierungsmembran im Wesentlichen nicht unter Änderungen von Wasserstoff-Permeationscharakteristika durch Hitzebehandlung vor der Verwendung und unter Membranesintegration bei Langzeitexperimenten leidet.

Entsprechend charakterisiert der in der vorliegenden Erfindung verwendete Begriff "amorph" zum Beispiel ein Material, dass ein Spektrum ergibt, welches im Röntgenbeugungsdiagramm beim  $\theta$ - $2\theta$ -Verfahren eine Halbwertsbreite ( $\Delta 2\theta$ ) von  $0,1^\circ$  oder mehr ergibt, und es charakterisiert je-

des Material, dass einige allgemeine Charakteristika eines amorphen Materials besitzt und jedwedes Verfahren zur Herstellung davon kann in der vorliegenden Erfindung gewählt werden. Beispiele des Verfahrens zur Herstellung der amorphen Legierung schließen ein Schmelzquench-Verfahren ein, vorzugsweise ein Einzelwalzen-Schmelzquench-Verfahren. Die Herstellungsbedingungen, wie Temperatur, Rotationsgeschwindigkeit und Druck sind im Wesentlichen nicht beschränkt und es können die gewöhnlichen angewendet werden.

Die amorphe Legierung, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann, ist im Wesentlichen nicht hinsichtlich ihrer Zusammensetzung beschränkt, solange die amorphe Legierung zumindest eine Legierungskomponente aus der Gruppe aus Zr und Hf und eine andere Legierungskomponente aus Ni enthält. In der vorliegenden Erfindung liegen Zr : Ni, Hf : Ni, und (Hf + Zr) : Ni jeweils bevorzugt im Molverhältnis von (30 : 70) bis (40 : 60), bevorzugter (36 : 64)  $\pm 2\%$  und am bevorzugtesten 36 : 64 vor.

Die amorphe Legierung, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann, ist vorzugsweise eine amorphe Multikomponenten-Legierung umfassend Zr und Ni, Hf und Ni oder Hf und Zr und Ni, als deren Hauptkomponenten. Hierin bedeutet "Hauptkomponenten", dass die obigen Legierungskomponenten in der Legierung in Mengen enthalten sind, die ausreichend sind, die resultierende amorphe Legierungsmembran zu befähigen, Wasserstoff abzutrennen/zu dissoziieren. Zum Beispiel ist das Verhältnis der Legierungskomponenten, die die Hauptkomponenten in der Legierungszusammensetzung wären, in der gesamten Legierung vorzugsweise größer als 90 mol% und bevorzugter größer als 95 mol%.

Beispiele für andere Legierungskomponenten als die Hauptkomponenten schließen Cu, Ag, Al, Zn und Ti ein. Diese Komponenten können die resultierende amorphe Legierung stärker stabilisieren und daher können sie die Haltbarkeit und die Wasserstoff-Permeationsrate der Membran, die die Legierung umfaßt, weiter erhöhen. Wenn Ti enthalten ist, trägt Ti zur hohen Wasserstoff-Permeationsrate bei. Des Weiteren können in der vorliegenden Erfindung die Legierungskomponenten außer den Hauptkomponenten B, Si und P einschließen, um die amorphe Legierung bequem herzustellen.

In der vorliegenden Erfindung bedeutet die "Drittkomponente" andere Legierungskomponente(n) als die Hauptkomponenten und es ist vorzugsweise Cu. Das Verhältnis der Drittkomponente(n), wie Cu, beträgt in der Legierung vorzugsweise 10 mol% oder weniger und noch bevorzugter 5 mol% oder weniger.

Gemäß der vorliegenden Erfindung kann eine Wasserstoff abtrennende Membran erhalten werden ohne Edelmetalle, wie Pd und dergleichen zu verwenden und ohne irgendeine komplizierte Behandlung auf eine bandförmige Probe anzuwenden, die unter Verwendung eines Einzelwalzen-Schmelzquenchens hergestellt wurde. Demgemäß können die Rohmaterialkosten um etwa zwei Stellen einer Zahl reduziert werden, verglichen mit der einer konventionellen Pd-Legierungsmembran, und die Herstellungskosten können auch auf extrem niedrige Werte gedrückt werden. Unter Verwendung einer solchen Membran kann Wasserstoff hoher Reinheit, wie zur Herstellung eines Halbleiters oder für eine Brennstoffzelle erforderlich, zu niedrigen Kosten bereitgestellt werden. Da es bekannt ist, dass die Permeationsrate durch eine Metallmembran im allgemeinen für Wasserstoff, Deuterium und Tritium unterschiedlich ist, könnte des weiteren erwartet werden, dass eine Wasserstoffisotopenabtrennung unter Verwendung der erfindungsgemäßen Membran durchgeführt werden kann.

Die vorliegende Erfindung wird in größerem Detail unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele beschrieben, aber die vorliegende Erfindung ist nicht auf sie beschränkt.

### Beispiele

#### Beispiel 1

8,7 g Zr und 10,0 g Ni wurden durch Lichtbogenschmelzen in einer Argonatmosphäre von 50 kPa geschmolzen, um einen Legierungsprüfling zu erhalten, welcher zu Teilchen mit einigen Millimetern Durchmesser gemahlen wurde, in eine Quarzdüse gegeben und mittels Hochfrequenzinduktionsheizung in einer Argonatmosphäre von 50 kPa geschmolzen. Das so erhaltene geschmolzene Metall wurde auf der Peripherie einer Kupferwalze mit 200 mm Durchmesser versprüht, die mit 2000 Umdrehungen pro Minute rotierte, um gequenchet zu werden, um bandförmiges amorphes  $Zr_{36}Ni_{64}$ , 5 mm in der Breite und 0,03 mm in der Dicke, zu erhalten.

Die so erhaltene amorphe Membran wurde an einer Gaspermeationsmesszelle befestigt. An der einen Oberfläche der Membran wurde reiner Wasserstoff oder ein Mischgas aus Argon und Wasserstoff eingeführt und an der anderen Oberfläche wurde Argon als ein Spülgas eingeführt. Die Bewertung der Wasserstoff-Permeabilität wurde durch Analysieren der Zusammensetzung des Spülgases, das aus der Zelle ausströmte, unter Verwendung von Gaschromatographie, durchgeführt. Vor einem Wasserstoffpermeationsexperiment wurde eine Aktivierungsbehandlung durchgeführt, worin beide Oberflächen der Membran einer Wasserstoffatmosphäre von 0,3 MPa bei 573 K eine Stunde ausgesetzt wurden, und danach wurde die Wasserstoffpermeation einmal bei 653 K durchgeführt.

Die Wasserstoff-Permeationsrate bei 473 bis 653 K ist in Abb. 1 gezeigt.

Im Allgemeinen zeigt eine Metallmembran keine ausreichende Wasserstoffpermeationscharakteristik, da eine Oxidschicht oder dergleichen auf der Oberfläche Hindernisse für die dissoziative Lösung von Wasserstoff darstellen, wenn die Metallmembran so belassen wird, wie sie ist. Da jedoch Ni unter einer Wasserstoffatmosphäre, im Falle des amorphen  $Zr_{36}Ni_{64}$ , welches als ein Katalysator für Wasserstoffdissoziation wirkte, auf der Oberfläche abgeschieden wurde, konnte es hervorragende Wasserstoffpermeationscharakteristik, ohne eine Edelmetallbeschichtung, wie Pd und dergleichen, ausüben.

Des Weiteren, da die amorphe  $Zr_{36}Ni_{64}$ -Legierung ausreichende mechanische Festigkeit in einer Wasserstoffatmosphäre behielt, obgleich sie dünn, das heißt 0,03 mm dick, war, konnte ein Permeationsfluss auf einem Niveau für praktische Anwendungen, in der Größenordnung von  $1 \text{ cm}^3 \text{ (STP)/cm}^2 \cdot \text{min}$  bei 0,1 MPa Eintragsdruck verwirklicht werden. Hierin ist " $1 \text{ cm}^3 \text{ (STP)/cm}^2 \cdot \text{min}$ " gleich " $6,8 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$ ".

Des Weiteren, bei einem Experiment, das unter Zuführen von Helium, an Stelle von Wasserstoff durchgeführt wurde, welches nicht in der Lage ist die Metallmembran zu permeieren, wurde bestätigt, dass der Prüfling nicht desintegriert wurde und nur Wasserstoff selektiv permeieren durfte.

Folglich wurde Permeation von Helium im Bereich von 473 K bis 653 K, nach der Messung der Wasserstoffpermeation, überhaupt nicht beobachtet und die Membran wurde nicht desintegriert. Daher wurde herausgefunden, dass die Membran als eine wasserstoff-trennende Membran verwendet werden könnte.

Da die Messbegrenzung des hierin verwendeten Messapparats hinsichtlich Helium  $1 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$  beträgt, ist

das Verhältnis der Wasserstoff-Permeationsrate zur Helium-Permeationsrate wenigstens  $10^5$ . Normalerweise ist es sehr schwierig eine Abtrennmembran zu verwirklichen, die eine solche hohe Selektivität für Wasserstoff besitzt, es sei denn es wird eine solche nicht-poröse obige Metallmembran verwendet.

Des Weiteren wurde bestätigt, dass die Membran dieses Beispiels der Druckdifferenz von 0,2 MPa bei jedweder Temperatur zwischen 473 K und 653 K widerstehen konnte und dass die Membran Experimente bezüglich der Wasserstoffpermeation, die vier Wochen fortgesetzt wurden, standhalten konnte.

Des Weiteren konnte die amorphe  $Zr_{36}Ni_{64}$ -Legierungsmembran, deren beide Oberflächen mit 10 nm Pd mit einem Sputter-Verfahren beschichtet wurden, eine stabile Wasserstoff-Permeationsrate ohne Anwenden einer Aktivierungsbehandlung ergeben. Da jedoch deren Rate fast die gleiche wie die der amorphen  $Zr_{36}Ni_{64}$ -Legierungsmembran ohne Pd-Beschichtung ist, welche einer Aktivierungsbehandlung unterzogen wurde, wurde herausgefunden, dass eine ausreichende Aktivität hinsichtlich der Wasserstoffdissoziation ohne Edelmetalle, wie Pd und dergleichen, erhalten werden kann.

#### Beispiel 2

14,1 g Zr und 16,2 g Ni und 1,4 g Cu wurden durch Lichtbogenschmelzen in einer Argonatmosphäre von 50 kPa geschmolzen, um einen Legierungsprüfling zu erhalten, welcher zu Teilchen mit einigen Millimetern Durchmesser gemahlen wurde, in eine Quarzdüse gegeben und mittels Hochfrequenzinduktionsheizung in einer Argonatmosphäre von 50 kPa geschmolzen. Das so erhaltene geschmolzene Metall wurde auf der Peripherie einer Kupferwalze mit 200 mm Durchmesser versprüht, die mit 2000 Umdrehungen pro Minute rotierte, um gequenchet zu werden, um bandförmiges amorphes  $Zr_{36}Ni_{64}Cu_5$ , 5 mm in der Breite und etwa 0,04 mm in der Dicke, zu erhalten. Die so erhaltene amorphe Membran wurde an einer Gaspermeationsmesszelle befestigt, die dann auf 573 K gebracht wurde.

Die Wasserstoff-Permeationsrate nach annähernd zwei Stunden von der Einführung eines Mischgases aus Argon-26% Wasserstoff bei atmosphärischem Druck bei 573 K betrug  $0,02 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$  (bei 573 K, 0,1 MPa, Ar-26%  $H_2$ ) vor Anwendung der Aktivierungsbehandlung. Die Wasserstoff-Permeationsrate wurde bis zu  $2,2 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$  (bei 573 K, 0,1 MPa, Ar-26%  $H_2$ ) durch Ausführung einer Aktivierungsbehandlung verbessert, bei welcher beide Oberflächen der Membran einer Atmosphäre aus reinem Wasserstoff atmosphärischen Drucks bei 573 K ausgesetzt worden sind. Das heißt, dass die Membran ohne Edelmetalle, wie Pd und dergleichen zu enthalten, ausreichende Aktivität hinsichtlich der Dissoziation von Wasserstoff besitzt, weil die Wasserstoff-Permeationsrate der Membran für einen Prüfling, auf dessen beide Oberflächen Pd mit einer Dicke von 10 nm mittels eines Sputter-Verfahrens, aufgebracht wurde,  $2,3 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$  (bei 573 K, 0,1 MPa, Ar-26%  $H_2$ ) beträgt.

#### Beispiel 3

12,5 g Hf und 7,3 g Ni wurden durch Lichtbogenschmelzen in einer Argonatmosphäre von 50 kPa geschmolzen, um einen Legierungsprüfling zu erhalten, welcher zu Teilchen mit einigen Millimetern Durchmesser gemahlen wurde, in eine Quarzdüse gegeben und mittels Hochfrequenzinduktionsheizung in einer Argonatmosphäre von 70 kPa geschmolzen. Das so erhaltene geschmolzene Metall wurde

auf der Peripherie einer Kupferwalze mit 200 mm Durchmesser versprüht, die mit 1900 Umdrehungen pro Minute rotierte, um gequench zu werden, um bandförmiges amorphes  $\text{Hf}_{36}\text{Ni}_{64}$ , 5 mm in der Breite und 0,04 mm in der Dicke, zu erhalten.

Die so erhaltene amorphe Membran wurde an einer Gaspermeationsmesszelle befestigt und auf 623 K gebracht. An der einen Oberfläche der Membran wurde reiner Wasserstoff oder ein Mischgas aus Argon und Wasserstoff eingeführt und an der anderen Oberfläche wurde Argon als ein Spülgas eingeführt. Die Bewertung der Wasserstoff-Permeabilität wurde durch Analysieren der Zusammensetzung des Spülgases, das aus der Zelle ausströmte, unter Verwendung von Gaschromatographie, durchgeführt.

Vor Anwenden der Aktivierungsbehandlung betrug die Wasserstoff-Permeationsrate nach einer Stunde seit der Einführung eines Mischgases aus Argon-26% Wasserstoff bei atmosphärischem Druck  $0,02 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$  (bei 623 K, 0,1 MPa, Ar-26%  $\text{H}_2$ ). Die Rate wurde bis zu  $0,08 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$  (bei 623 K, 0,1 MPa, Ar-26%  $\text{H}_2$ ) durch Aussetzen beider Oberflächen der Membran gegenüber einem Mischgas aus Argon-26% Wasserstoff atmosphärischen Drucks für eine Stunde, als Aktivierungsbehandlung, verbessert. Nachfolgend wurde die Rate bis zu  $0,22 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$  (bei 623 K, 0,1 MPa, Ar-26%  $\text{H}_2$ ) durch Aussetzen beider Oberflächen der Membran gegenüber einem reinen Wasserstoff atmosphärischen Drucks für eine Stunde, als Aktivierungsbehandlung, verbessert und die Rate wurde weiter bis zu  $0,40 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$  (bei 623 K, 0,1 MPa, Ar-26%  $\text{H}_2$ ) durch Aussetzen beider Oberflächen der Membran gegenüber reinem Wasserstoff von 0,3 MPa für eine Stunde, als Aktivierungsbehandlung, verbessert.

Es ist klar geworden, dass ein Gas, das zur Aktivierung zu verwenden ist, nicht notwendigerweise Wasserstoff sein muss, aber Wirkungen auf die Verbesserung der Permeationsrate, ähnlich zu den schon oben diskutierten konnten durch Verwendung von Sauerstoff und dergleichen erhalten werden.

Die Wasserstoff-Permeationsrate bei 623 K nach Aktivierungsbehandlung mit reinem Wasserstoff von 0,3 MPa ist in Abb. 2 gezeigt.

Im Allgemeinen zeigt eine Metallmembran keine ausreichende Wasserstoffpermeationscharakteristik, da eine Oxidschicht oder dergleichen auf der Oberfläche Hindernisse für die dissoziative Lösung von Wasserstoff darstellen, wenn die Metallmembran so belassen wird, wie sie ist. Da jedoch entsprechend der amorphen Zr-Ni-Legierung, im Falle des amorphen  $\text{Hf}_{36}\text{Ni}_{64}$ , welches als ein Katalysator für Wasserstoffdissoziation wirkte, Ni auf der Oberfläche in einer Wasserstoffatmosphäre abgelagert wurde, konnte es hervorragende Wasserstoffpermeationscharakteristik, ohne eine Edelmetallbeschichtung, wie Pd und dergleichen, ausüben.

Des Weiteren, bei einem Experiment, das unter Zuführen von Helium, an Stelle von Wasserstoff durchgeführt wurde, welches nicht in der Lage ist die Metallmembran zu permeieren, wurde bestätigt, dass der Prüfling nicht desintegriert wurde und nur Wasserstoff selektiv permeieren durfte.

Folglich wurde Permeation von Helium überhaupt nicht beobachtet nachdem reiner Wasserstoff mit 0,2 MPa einer Zuführstelle eingeführt wurde, um dem Wasserstoff das Permeieren zu gestatten und es wurde herausgefunden, dass die erfindungsgemäße Membran ausreichende mechanische Festigkeit in einer Atmosphäre aus Wasserstoff besaß, obgleich sie dünn, das heißt 0,04 mm in der Dicke, war.

Da die Messbegrenzung des hierin verwendeten Messapparats hinsichtlich Helium  $1 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$  beträgt, ist das Verhältnis der Wasserstoff-Permeationsrate zur Helium-Permeationsrate wenigstens  $10^4$ . Normalerweise ist es sehr

schwierig eine Abtrennmembran zu verwirklichen, die eine solche hohe Selektivität für Wasserstoff besitzt, es sei denn es wird eine solche nicht-poröse obige Metallmembran verwendet.

Des Weiteren konnte die amorphe  $\text{Hf}_{36}\text{Ni}_{64}$ -Legierungsmembran, deren beide Oberflächen mit 100 nm Pd mit einem Sputter-Verfahren beschichtet wurden, stabile Wasserstoff-Permeationsraten ohne Anwenden einer Aktivierungsbehandlung ergeben. Inzwischen kann die amorphe Legierungsmembran, deren beide Oberflächen mit Edelmetallen, wie Pd und dergleichen überzogen wurden, besagte Wasserstoff-Permeationsrate zeigen ohne Erniedrigung zurzeit des Abtrennens von Wasserstoff aus einem Mischgas, enthaltend Kohlendioxid und dergleichen. Daher könnte die Nutzbarmachung in einer solchen wie der oben beschriebenen Form in der vorliegenden Erfindung in Erwägung gezogen werden.

#### Beispiel 4

12,1 g Hf, 7,1 g Ni und 0,6 g Cu wurden durch Lichtbogen-schmelzen in einer Argonatmosphäre von 50 kPa geschmolzen, um einen Legierungsprüfling zu erhalten, welcher zu Teilchen mit einigen Millimetern Durchmesser gemahlen wurde, in eine Quarzdüse gegeben und mittels Hochfrequenzinduktionsheizung in einer Argonatmosphäre von 70 kPa geschmolzen. Das so erhaltene geschmolzene Metall wurde auf der Peripherie einer Kupferwalze mit 200 mm Durchmesser versprüht, die mit 2000 Umdrehungen pro Minute rotierte, um gequench zu werden, um bandförmiges amorphes  $\text{Hf}_{36}\text{Ni}_{64}\text{Cu}_5$ , 5 mm in der Breite und etwa 0,04 mm in der Dicke, zu erhalten. Die so erhaltene amorphe Membran wurde an einer Gaspermeationsmesszelle befestigt, welche dann auf 623 K gebracht wurde.

Vor Anwenden der Aktivierungsbehandlung betrug die Wasserstoff-Permeationsrate nach einer Stunde seit der Einführung eines gemischten Gases aus Argon-26% Wasserstoff bei atmosphärischem Druck  $1,1 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$  (bei 623 K, 0,1 MPa, Ar-26%  $\text{H}_2$ ). Die Rate wurde bis zu  $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$  (bei 623 K, 0,1 MPa, Ar-26%  $\text{H}_2$ ) durch Aussetzen beider Oberflächen der Membran gegenüber einem Mischgas aus Argon-26% Wasserstoff atmosphärischen Drucks für eine Stunde, bei 623 K, als Aktivierungsbehandlung, verbessert. Es wurde des Weiteren bestätigt, dass die Membran dieser Probe nicht desintegriert wurde wenn der Zuführungsdruck des Mischgases auf 0,15 MPa gesteigert wurde, während die Permeationsseite bei atmosphärischem Druck gehalten wurde und dass die Membran nur hinsichtlich Wasserstoff Permeaselektivität zeigen konnte.

#### Beispiel 5

7,3 g Hf, 3,8 g Zr und 8,7 g Ni wurden durch Lichtbogen-schmelzen in einer Argonatmosphäre von 50 kPa geschmolzen, um einen Legierungsprüfling zu erhalten, welcher zu Teilchen mit einigen Millimetern Durchmesser gemahlen wurde, in eine Quarzdüse gegeben und mittels Hochfrequenzinduktionsheizung in einer Argonatmosphäre von 70 kPa geschmolzen. Das so erhaltene geschmolzene Metall wurde auf der Peripherie einer Kupferwalze mit 200 mm Durchmesser versprüht, die mit 2000 Umdrehungen pro Minute rotierte, um gequench zu werden, um bandförmiges amorphes  $\text{Hf}_{36}\text{Ni}_{64}\text{Ni}_{64}$ , 5 mm in der Breite und etwa 0,04 mm in der Dicke, zu erhalten. Die so erhaltene amorphe Membran wurde an einer Gaspermeationsmesszelle befestigt, welche dann auf 623 K gebracht wurde.

Vor Anwenden der Aktivierungsbehandlung betrug die Wasserstoff-Permeationsrate nach einer Stunde seit der Ein-

führung eines gemischten Gases aus Argon-26% Wasserstoff bei atmosphärischem Druck  $0,5 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$  (bei 623 K, 0,1 MPa, Ar-26%  $\text{H}_2$ ). Die Rate wurde bis zu  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$  (bei 623 K, 0,1 MPa, Ar-26%  $\text{H}_2$ ) durch Aussetzen beider Oberflächen der Membran gegenüber einem Mischgas aus Argon-26% Wasserstoff atmosphärischen Drucks für eine Stunde, bei 623 K, als Aktivierungsbehandlung, verbessert. Nachfolgend wurde die Rate auf bis zu  $1,9 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$  (bei 623 K, 0,1 MPa, Ar-26%  $\text{H}_2$ ) durch Aussetzen beider Oberflächen der Membran gegenüber reinem Wasserstoff von 0,3 MPa für eine Stunde bei 623 K, als Aktivierungsbehandlung, verbessert. Des Weiteren wurde die Membran dieser Probe nicht desintegriert wenn der Zuführungsseite reiner Wasserstoff mit 0,2 MPa zugeführt wurde, während die Permeationsseite bei atmosphärischem Druck gehalten wurde und es wurde bestätigt, dass die Membran nur hinsichtlich Wasserstoff Permeaktivität zeigen konnte.

Nachdem unsere vorliegende Erfindung nun hinsichtlich der vorliegenden Ausführungsformen beschrieben wurde, ist es unsere Absicht, dass die Erfindung nicht auf irgendeines der Details der Beschreibung beschränkt ist, sofern nicht anderes spezifiziert ist, sondern eher breit innerhalb ihres Geistes und Umfangs, wie in den begleitenden Ansprüchen, ausgelegt werden soll.

#### Patentansprüche

1. Eine Membran zur Abtrennung und Dissoziation von Wasserstoff, welche eine amorphe Legierung umfasst, die wenigstens eine Komponente, ausgewählt aus der Gruppe aus Zr und Hf, und Ni umfasst.
2. Die Membran zur Abtrennung und Dissoziation von Wasserstoff nach Anspruch 1, worin die amorphe Legierung eine amorphe Zr-Ni-Legierung ist.
3. Die Membran zur Abtrennung und Dissoziation von Wasserstoff nach Anspruch 1, worin die amorphe Legierung eine amorphe Hf-Ni-Legierung ist.
4. Die Membran zur Abtrennung und Dissoziation von Wasserstoff nach Anspruch 1, worin die amorphe Legierung eine amorphe Hf-Zr-Ni-Legierung ist.
5. Eine Membran zur Abtrennung und Dissoziation von Wasserstoff, welche eine amorphe Multikomponenten-Legierung umfasst, die wenigstens eine Komponente, ausgewählt aus der Gruppe aus Zr und Hf, und Ni, als Hauptkomponenten umfasst.
6. Die Membran zur Abtrennung und Dissoziation von Wasserstoff nach Anspruch 5, worin die amorphe Multikomponenten-Legierung Zr und Ni als Hauptkomponenten umfasst.
7. Die Membran zur Abtrennung und Dissoziation von Wasserstoff nach Anspruch 5, worin die amorphe Multikomponenten-Legierung Hf und Ni als Hauptkomponenten umfasst.
8. Die Membran zur Abtrennung und Dissoziation von Wasserstoff nach Anspruch 5, worin die amorphe Multikomponenten-Legierung Hf, Zr und Ni als Hauptkomponenten umfasst.
9. Die Membran zur Abtrennung und Dissoziation von Wasserstoff nach Anspruch 5, 6, 7 oder 8, worin die amorphe Multikomponenten-Legierung verwendet wird, in welcher Cu als eine Drittkomponente zugegeben ist.
10. Ein Verfahren zur Herstellung eines Materials für eine Membran zur Abtrennung und Dissoziation von Wasserstoff, umfassend das Mischen wenigstens eine Komponente aus der Gruppe aus Zr und Hf, mit Ni, Erhitzender resultierenden Mischung auf deren Schmelz-

punkt oder höher, in einem Inertgas, und Schmelzquellen der erhitzten Mischung, um das Material herzustellen.

11. Das Verfahren zur Herstellung eines Materials für eine Membran zur Abtrennung und Dissoziation von Wasserstoff nach Anspruch 10, worin überdies Cu in Mischungsschritt zugemischt wird.

12. Ein Behandlungsverfahren zur Aktivierung einer Membran zur Abtrennung und Dissoziation von Wasserstoff, umfassend das Aussetzen einer Membran zur Abtrennung und Dissoziation von Wasserstoff an eine ein aktives Gas enthaltende Atmosphäre, bei der Kristallisationstemperatur von in der Membran enthaltenen Materialien oder niedriger.

13. Das Behandlungsverfahren zur Aktivierung einer Membran zur Abtrennung und Dissoziation von Wasserstoff nach Anspruch 12, worin die ein aktives Gas enthaltende Atmosphäre eine Wasserstoff- oder Sauerstoffatmosphäre ist.

14. Das Behandlungsverfahren zur Aktivierung einer Membran zur Abtrennung und Dissoziation von Wasserstoff nach Anspruch 12 oder 13, worin die in der Membran enthaltenen Materialien wenigstens eine Komponente, ausgewählt aus der Gruppe aus Zr und Hf, und Ni umfassen.

---

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

---

Abb. 1

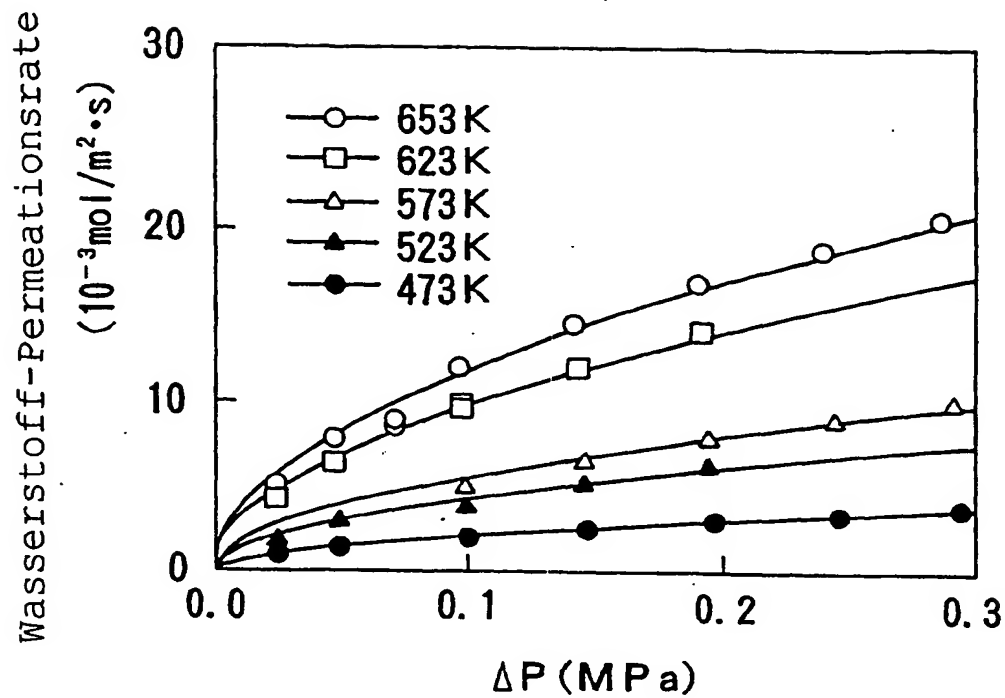


Abb. 2

